

19

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11

N° de publication :

A utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction

2.104.085

21

N° d'enregistrement national

A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'IN.P.I.

71.28966

15

BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

22

Date de dépôt

6 août 1971, à 16 h 9 mn.

Date de la décision de délivrance.....

20 mars 1972.

Publication de la délivrance.....

B.O.P.I. — «Listes» n. 15 du 14-4-1972.

51

Classification internationale (Int. Cl.)

C 07 c 37/00.

71

Déposant : Société dite : UNION RHEINISCHE BRAUNKOHLN KRAFTSTOFF
AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

73

Titulaire : *Idem* (71)

74

Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, Ingénieurs-Conseils, 55, rue d'Amsterdam, Paris (8).

54

Procédé d'alkylation des hydroxybenzènes.

72

Invention de : Cevat Kalav.

33

32

31

Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 6 août 1970, n. P 20 39 123.5 au nom de la demanderesse.*

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - PARIS (15^e)

L'alkylation de la pyrocatechine par exemple à l'aide de l'isobutylène en présence de catalyseurs est connue. Dans cette alkylation, on utilise en général comme catalyseur, conformément à une pratique courante pour ce genre de réaction, des composés acides comme l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, le chlorure de zinc, des échangeurs de cations.

La demanderesse a maintenant trouvé qu'on pouvait alkyler simplement les dihydroxybenzènes à l'aide d'oléfines, d'alcools ou d'éthers, à chaud, lorsqu'on effectuait la réaction en présence d'un catalyseur constitué d'une terre de blanchiment activée. On opère de préférence à des températures d'environ 50 à 150°C avec des durées de réaction d'environ 1 à 12 heures selon la température choisie et la quantité de catalyseur mis en oeuvre. En général, cette dernière quantité ne dépasse pas 5% de la quantité de dihydroxybenzène mise en oeuvre. Selon les proportions molaires entre le dihydroxybenzène et l'agent alkylant, on peut agir sur la proportion des dialkyldihydroxybenzènes formés. Si l'on recherche une production particulièrement forte en composés mono-alkylés, le rapport molaire ne doit pas dépasser 1:0,7 environ. Il est particulièrement avantageux de débarrasser la terre de blanchiment utilisée comme catalyseur de l'acide qui y adhère encore après l'activation, car cet acide pourrait augmenter l'activité du catalyseur. Ainsi par exemple, le rendement en p-tert.-butylpyrocatechine est inférieur d'environ 10%, par rapport au rendement susceptible d'être obtenu lorsqu'on travaille avec une terre de blanchiment exempte d'acide, lorsqu'on opère avec une terre de blanchiment correspondante activée et contenant encore des petites quantités d'acide. La réaction peut éventuellement être effectuée dans un solvant comme le cyclohexane ou l'heptane. Le procédé selon l'invention permet d'obtenir dans des conditions économiques améliorées les alkyldihydroxybenzènes car le catalyseur mis en oeuvre peut être obtenu très facilement et évite l'utilisation des appareillages coûteux nécessaires lorsqu'on travaille avec des acides.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter; dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids sauf mention contraire.

Dans les exemples qui suivent, on a travaillé avec une terre de blanchiment exempte d'acide.

EXEMPLE 1

On chauffe 220g de pyrocatechine et 4,4g de terre de blanchiment à 120°C. On introduit dans ce mélange, sous agitation énergique, 56g d'isobutylène (rapport pyrocatechine/isobutylène:1:0,5) en opérant de manière que toute l'oléfine soit absorbée en 1 h 30. On obtient un alkylat qui possède la composition suivante:

45,0% de pyrocatechine
52,7% de p-tert.-butylpyrocatechine
1,1% de 4,6- et 3,5-di-tert.-butylpyrocatechine
1,2% d'autres produits.

5 EXEMPLE 2

On opère comme décrit dans l'exemple 1, mais la température de réaction est de 150°C et la quantité de catalyseur de 0,2% de la quantité de pyrocatechine mise en oeuvre. Le rapport molaire pyrocatechine/isobutylène est 1:0,8. L'alkylat obtenu possède la composition suivante:

10

25,5% de pyrocatechine
53,5% de p-tert.-pyrocatechine
16,0% de 4,6- et 3,5-di-tert.-butylpyrocatechine
5,0% d'autres produits

15 EXEMPLE 3

On opère comme décrit dans l'exemple 1, mais avec un rapport molaire pyrocatechine/isobutylène de 1:1,35. L'analyse du produit de réaction donne les résultats suivants:

20

58,4% de pyrocatechine
36,5% de 4,6- et 3,5-di-tert.-butylpyrocatechine
5,1% d'autres produits.

EXEMPLE 4

On disperse la pyrocatechine dans le cyclohexane et on alkyle à 75°C comme décrit dans l'exemple 1. Le rapport molaire pyrocatechine/isobutylène est de 1:0,7. A la fin de l'alkylation, toute la pyrocatechine est passée en solution. L'analyse de l'alkylat fait apparaître la composition suivante:

25

31,0% de pyrocatechine
56,5% de p-tert.-butylpyrocatechine
7,4% de 4,6- et 3,5-di-tert.-butylpyrocatechine
5,1% d'autres produits

30

Lors d'une alkylation en présence d'une terre de blanchiment contenant un peu d'acide, on n'obtient que 43,8% de p-tert.-butylpyrocatechine.

EXEMPLE 5.

On alkyle la pyrocatechine à l'autoclave sous la pression autogène à 200°C en présence de 5% de terre de blanchiment par rapport à la pyrocatechine mise en oeuvre, à l'aide du propylène. Le rapport molaire pyrocatechine/propylène est de 1:0,85 et la durée de réaction de 2 h. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse de l'alkylat donne les résultats suivants:

35

31,3% de pyrocatechine

1,2% d'éther monoisopropylique de la pyrocatechine

28,0% d'isopropylpyrocatechine

37,8% de diisopropylpyrocatechine

5 1,7% d'autres produits

EXEMPLE 6

On alkyle l'hydroquinone à l'autoclave à 180°C à l'aide d'isobutylène en présence de terre de blanchiment en quantité de 2% par rapport à l'hydroquinone mise en oeuvre. Le rapport molaire hydroquinone/isobutylène est de 1:0,65.

10 Le traitement d'isolement et l'analyse de l'alkylat brut sont effectués comme décrit dans l'exemple 1. On obtient les résultats suivants:

36,5% d'hydroquinone

43,9% de tert.-butylhydroquinone

13,6% de 2,5-di-tert.-butylhydroquinone

15 6,0% d'autres produits.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'alkylation des dihydroxybenzènes à l'aide d'oléfines, d'alcools ou d'éthers, à chaud, caractérisé en ce que l'on effectue la réaction en présence d'une terre de blanchiment activée comme catalyseur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la
5 terre de blanchiment activée est utilisée exempte d'acide.

THIS PAGE BLANK (USPTO)